

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149934

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G03G 15/08

F16C 13/00

(21)Application number : 2001-344337

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.11.2001

(72)Inventor : MANABE TAKAO
KAMITE JUN
TSUNEMI HIDENARI

(54) DEVELOPING ROLLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing roller which can effectively reduce odor produced in the case of manufacturing a roller, which shows little variance in the resistance among samples and in a sample by suppressing aggregation of carbon black in the case of heating and hardening a composition and which has little change in the resistance by environmental changes.

SOLUTION: The developing roller is manufactured by using a composition composed of an oxyalkylene polymer having at least one alkenyl group which can react for hydrosilylation in the molecule, a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, a hydrosilylation catalyst, carbon black and a compound having at least one acid anhydride unit in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-149934

(P2003-149934A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D 2 H 0 7 7
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	E 3 J 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-344337(P2001-344337)

(22) 出願日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 眞鍋 貴雄

滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12

(72) 発明者 上手 純

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 常深 秀成

兵庫県神戸市垂水区星が丘1丁目1-12-305

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像ローラ

(57) 【要約】

【課題】 ローラ製造の際に発生する臭気を効果的に低減でき、組成物を加熱硬化する際のカーボンブラックの凝集を抑制することで、サンプル間およびサンプル内における抵抗バラツキが小さい、さらには、環境変化に対する抵抗変動の小さい、現像ローラを提供する。

【解決手段】 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、カーボンブラック、分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物からなる組成物を用いて、現像ローラを製造することにより、上記目的を達成するに至った。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分（A）～（E）を必須成分として構成される組成物を導電性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる現像ローラ。

（A）分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体

（B）分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物

（C）ヒドロシリル化触媒

（D）カーボンブラック

（E）分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物

【請求項2】 （A）成分の重合体中、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が分子末端に含有されてなる請求項1に記載の現像ローラ。

【請求項3】 （A）成分の重合体の数平均分子量が1000～50000の範囲内である請求項1または2に記載の現像ローラ。

【請求項4】 （A）成分が、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【請求項5】 （B）成分の分子中にヒドロシリル基を有する化合物が、平均して1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである請求項1～4のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【請求項6】 （E）成分の数平均分子量が2000以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【請求項7】 （E）成分が、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体および/または無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ローラの該導電性ゴム弾性層の外側に単層または複層の被覆層が形成されることを特徴とする現像ローラ。

【請求項9】 被覆層を構成する樹脂組成物が、ウレタン樹脂組成物であることを特徴とする請求項8記載の現像ローラ。

【請求項10】 導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液を塗布し、70～200℃の温度で乾燥させることにより、厚さ1～100μmの被覆層を形成して得られることを特徴とする請求項8または9記載の現像ローラ。

【請求項11】 被覆層を構成する樹脂組成物の溶液の溶剤が、N、N-ジメチルホルムアミドおよび/またはN、N-ジメチルアセトアミドを合計10重量%以上含

有するものであることを特徴とする請求項10に記載の現像ローラ。

【請求項12】 温度20℃、湿度60%の環境下における50V印加時のローラ抵抗が、 $10^3 \sim 10^8 \Omega$ であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【請求項13】 温度20℃、湿度60%の環境下における軸方向抵抗バラツキ値が、1.5以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の現像ローラ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は現像ローラに関する。さらに詳しくは、例えば、レーザービームプリンター、ファクシミリ、これらを複合したOA機器などの、電子写真方式を採用した画像記録装置に組み込まれる現像ローラに関する。

【0002】

【従来の技術】 オキシアルキレン系重合体を主成分とするヒドロシリル化付加型硬化性組成物にカーボンブラック等の導電性付与剤を添加し、これを導電性シャフトの周りに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる現像ローラおよび、該導電性ゴム弾性層の外側に単層または複層の被覆層が形成されてなる現像ローラはすでに公知である（特開平7-300564号公報、特開平9-96944号公報、特開平9-292754号公報、特開2000-119507号公報等）。前記導電性ゴム弾性層の外側に形成される被覆層は、種々の樹脂組成物をディッピング、スプレー等の塗布方法を用いて形成されるが、この被覆層を設ける際に使用される溶剤が、導電性ゴム弾性層に含浸されて乾燥後も微量が残存し、この溶剤、あるいは、この溶剤が乾燥の際の加熱等により何らかの化学的変化を起して発生される物質による臭気が問題になることがあった。具体的に、例えば、被覆層の構成成分として好ましく用いられるウレタン樹脂組成物においては、N、N-ジメチルホルムアミド、あるいはN、N-ジメチルアセトアミドが好適な溶剤として用いられるが、特にこの溶剤を用いた場合、乾燥後の臭気が問題になることがしばしばあった。また、導電性ゴム弾性層を形成する組成物において導電性付与剤としてカーボンブラックなどのフィラーを用いる場合、カーボンブラックが組成物を加熱硬化させる際に凝集してしまい、分散性の制御が極めて困難となることがしばしば見られ、得られる現像ローラのサンプル間およびサンプル内における抵抗バラツキが大きくなることがしばしば問題になっていた。さらには、これら導電性シャフトと導電性弾性層から形成されるローラにおいては、環境変化による抵抗変動が問題となっていた。通常、環境変化による抵抗変動の影響を抑えるためには、温度センサー、湿度センサーにより、温度、湿度をモニターし、抵

抗変動を補正するといった、環境変動による抵抗変化の影響を補正するための制御機構を必要としているのが現実であり、より環境変化に対する抵抗変動の小さいローラが求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状を鑑みてなされたものであり、ローラ製造の際に発生する臭気を効果的に低減でき、組成物を加熱硬化する際のカーボンブラックの凝集を抑制することで、サンプル間およびサンプル内における抵抗バラツキが小さい、さらには、環境変化による抵抗変動の小さい、現像ローラを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、カーボンブラック、および分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物を必須成分とする組成物を導電性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を有する現像ローラを製造することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、本発明は、(A)分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体、(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、(D)カーボンブラック、(E)分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物を必須成分とする組成物を導電性シャフトのまわりに硬化させて得られる導電性ゴム弾性層を形成してなる現像ローラに関するものである。

【0006】前記(A)成分の重合体としては、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が分子末端に含有されてなるものが好ましく、(A)成分の重合体の数平均分子量は1000~50000の範囲内であることが好ましく、(A)成分としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体が好ましい。

【0007】前記(B)成分の分子中にヒドロシリル基を有する化合物としては、平均して1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。

【0008】前記(E)成分の分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有する化合物としては、数平均分子量が2000以上であることが好ましく、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体および/または無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体を好適に用いることができる。本発明において製造される現像ローラにおいては、該導電性ゴム弾性層の外側に単層

または複層の被覆層を設けてもよく、被覆層を構成する樹脂組成物としては、ウレタン樹脂系組成物を好適に用いることができる。前記被覆層は、導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液を塗布することにより設けることができる。塗布された樹脂組成物溶液を乾燥する際の温度は70~200℃であることが好ましい。また、乾燥後に得られた被覆層の厚みは1~100μmであることが好ましい。また、被覆層を構成する樹脂組成物の溶液の溶剤が、N,N-ジメチルホルムアミドおよび/またはN,N-ジメチルアセトアミドを合計10重量%以上含有するものであることが好ましい。また、本発明において製造される現像ローラは、温度20℃、湿度60%の環境下における50V印加時のローラ抵抗が、 $10^3 \sim 10^8 \Omega$ であることが好ましい。さらには、温度20℃、湿度60%の環境下における軸方向抵抗バラツキ値が、1.5以下であることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシアルキレン系重合体である。

【0010】ここで、アルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。(A)成分のオキシアルキレン系重合体のアルケニル基の数は、硬化剤である(B)成分とヒドロシリル化反応するために少なくとも1個必要であるが、良好なゴム弾性を得る観点からは、直鎖状分子の場合は、分子の両末端に2個のアルケニル基を有し、分岐のある分子の場合は、2個以上の分子末端にアルケニル基を有することが好ましい。本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体末端に導入されていることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、低硬度、高強度のゴム弾性層を有するローラが得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0011】ここで、重合体中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシ基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入する方法が挙げられるが、これに限定されるわけではない。また、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル

酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド等の C_3-C_{20} の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート($CH_2=CHCH_2OCOC l$)、アリルプロモホルメート($CH_2=CHCH_2OCOBr$)等の C_3-C_{20} の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0012】本発明におけるオキシアルキレン系重合体とは、主鎖を構成する単位のうち30%以上、好ましくは50%以上がオキシアルキレン単位からなる重合体であり、オキシアルキレン単位以外に含有される単位としては、重合体製造時の出発物質として使用される、活性水素を2個以上有する化合物、たとえば、エチレングリコール、ビスフェノール系化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等からの単位が挙げられる。本発明においては、入手性の点などから、特に、オキシプロピレン系重合体が好ましい重合体として挙げられる。なお、オキシプロピレン系重合体の場合には、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等からなる単位との共重合体(グラフト重合体も含む)であってもよい。

【0013】上記のような(A)成分のオキシアルキレン系重合体の分子量としては、反応性および低硬度化の

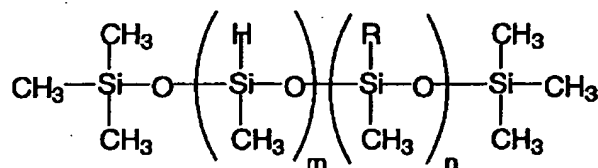
バランスをよくする観点から、数平均分子量(M_n)で1000~50000、さらには5000~30000であることが好ましい。数平均分子量が1000未満の場合、この硬化性組成物を硬化させた場合に十分な機械的特性(ゴム硬度、伸び率)等が得られにくくなる。一方、数平均分子量があまり大きくなりすぎると、分子中に含まれるアルケニル基1個あたりの分子量が大きくなり、立体障害で反応性が落ちたりするため、硬化が不充分になることが多く、また、粘度が高くなりすぎて加工性が悪くなる傾向にある。本発明における数平均分子量は、通常、移動相としてクロロホルムを用いたポリスチレンゲルカラムによるGPC測定により、ポリスチレン換算値として得ることができる。

【0014】本発明における(B)成分は、硬化剤として使用されるものであり、分子内に2個以上のヒドロシル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシル基とはSi-H結合を有する基を表わすが、本発明においては、同一ケイ素原子(Si)に水素原子(H)が2個結合している場合は、ヒドロシル基2個と計算する。

【0015】(B)成分としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましいものの一つとして挙げられる。ここで言うポリオルガノハイドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物を指す。その構造について具体的に示すと、

【0016】

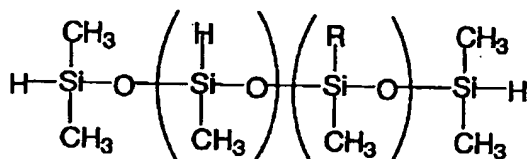
【化1】



($2 < m+n \leq 50$ 、 $2 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0017】

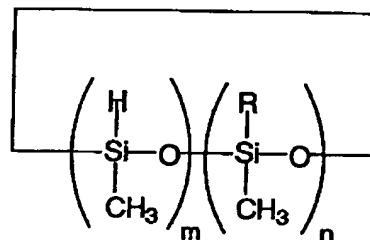
【化2】



($0 < m+n \leq 50$ 、 $0 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

【0018】

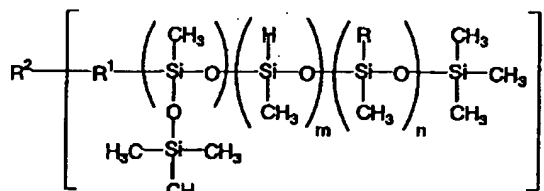
【化3】



($3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 < m \leq 19$ 、 $0 \leq n < 18$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)などで示される鎖状、環状のものや、これらのユニットを2個以上有する

【0019】

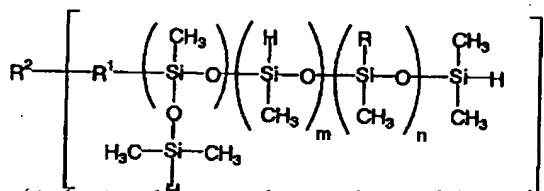
【化4】



($1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq 1$ 、 R^2 は2~4価の有機基であり、 R^1 は2価の有機基。ただし、 R^1 は R^2 の構造によってはなくてもよい。)

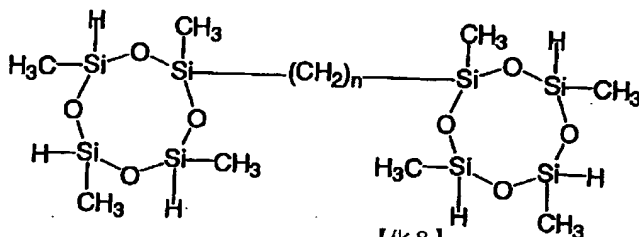
【0020】

【化5】



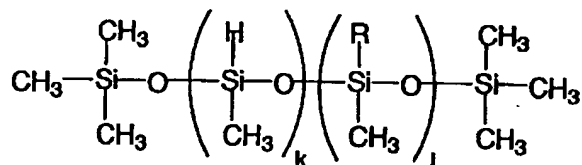
($0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq 1$ 、 R^2 は2~4価の有機基であり、 R^1 は2価の有機基。ただし、 R^1 は R^2 の構造によってはなくてもよい。)

【0021】



(nは6~12)

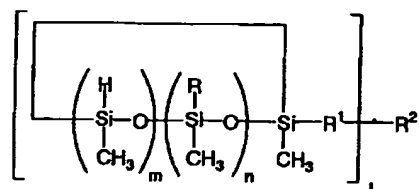
【0025】



($2 < k < 30$ 、 $0 < l < 10$ 、Rは炭素数8以上の炭化水素基)などが挙げられる。

【0026】また、本発明における(B)成分の使用量としては、(A)成分のアルケニル基の総量に対して、(B)成分のヒドロシリル基が0.8~5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のヒドロシリル基が0.8当量に満たない場合、架橋が不十分となることがある。また、5.0当量を越える場合には、硬化後に残留するヒドロシリル基の影響により物性が大きく変化する

【化6】



($3 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2~20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq 1$ 、 R^2 は2~4価の有機基であり、 R^1 は2価の有機基。ただし、 R^1 は R^2 の構造によってはなくてもよい。)などで示されるものが挙げられる。

【0022】またこれら(B)成分の使用にあたっては、(A)成分や(C)成分、(D)成分、(E)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、

(B)成分として上記各成分との相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。

【0023】(A)成分、(C)成分、(D)成分、および(E)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較的良好なものとして具体的に示すと、

【0024】

【化7】

【化8】

ことが問題となる。特にこの影響を抑制したい場合には0.9~2.0当量となるように(B)成分を用いることが好ましい。

【0027】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$)；白金-ホスフィン錯体

{例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体 {例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ } (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0028】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。

【0029】(C)成分の触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol以上用いない方がよい。また 10^{-8} mol未満では、硬化が不十分なことがある。

【0030】本発明における(D)成分であるカーボンブラックとは、本発明の組成物または本発明の組成物を用いて製造される現像ローラに導電性を付与する成分である。カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどが挙げられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はない。

【0031】ここで、導電性付与剤の種類および添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害する場合があるため、ヒドロシリル化反応に対する影響が少ない導電性付与剤を用いることが好ましい。(D)成分の添加量は、所望のローラ抵抗に応じて調整して添加され、

(A)成分の重合体100重量部に対し、1～100重量部、さらには5～50重量部用いることが好ましい。添加量が少なすぎると、得られる導電付与能が不十分であり、また、添加量が多すぎると粘度の上昇が大きく作業性が悪くなる恐れがある。ここで、本発明におけるローラ抵抗とは、ローラを金属プレートに水平に当てて、ローラの導電性シャフトの両端部の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加え、シャフトと金属プレート間に直流電圧を印加して測定される電気抵抗値をいう。本発明においては、温度20℃、湿度60%の環境下に

おける50V印加時のローラ抵抗が $10^3 \sim 10^8 \Omega$ の範囲内にあることが好ましい。本発明の(E)成分である分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を有する化合物は、本発明により製造される導電性ローラの被覆層を形成する際にしばしば発生する臭気を低減するための成分である。前述のとおり、被覆層を形成する際に使用した溶剤起因によると考えられる臭気が問題になることがあり、具体的に、例えば、被覆層の主成分として好ましく用いられるウレタン樹脂の好適な溶剤として用いられるN、N-ジメチルホルムアミドを使用した場合、乾燥後の臭気が問題になることがしばしばあった。この臭気の原因としては、詳細は明らかではないが、乾燥後も微量に残留している溶剤、あるいは溶剤が熱などの影響により分解あるいは還元されて生成するアミン系化合物によるものと考えられる。本発明においては、前記アミン化合物等を酸無水物が効果的に補足するものと考えられる。本発明の(E)成分としては、分子中に少なくとも1個の酸無水物単位を含有していれば特に制限はなく、通常の有機化合物、あるいは、重合体を使用することができる。本発明においては、無水マレイン酸、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体、無水マレイン酸-スチレン系共重合体、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビストリメリテートが例示される。特に、液状でハンドリングしやすく、また、マトリクス樹脂である(A)成分との相溶性の点から、無水マレイン酸-イソブチレン系共重合体、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体が好適に用いることができる。(E)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して、0.01～50重量部が好ましく、0.1～20重量部がさらに好ましい。添加量が少なすぎると十分な効果が得られなくなる恐れがある。また、添加量が多すぎると、一部の開環した酸無水物部位が硬化時における発泡等の原因となる恐れがある。本発明において、(E)成分を添加することで、現像ローラの

(A)～(E)成分から形成される導電性ゴム弾性層の被覆層を形成する際に発生する臭気の低減に、特に、被覆層の溶剤としてN、N-ジメチルホルムアミド等の含窒素原子系溶剤を用いる場合には、非常に大きな臭気低減効果を発現する。さらに、この(E)成分は、本発明によって得られる現像ローラのカーボンブラックの分散性を向上させ、ローラのサンプル間およびサンプル内における抵抗バラツキを抑制することを可能とする。特に、分散性を向上させる目的を達するためには、上述の無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体の使用が好ましい。無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体の無水マレイン酸部分がカーボンブラック表面の官能基との親和性に優れ、ポ

リオキシアルキレン部分が、弾性層の主成分である

(A) 成分との親和性に優れるため、マトリクス中でのカーボンブラックの分散性を向上させることができる。ここで、本発明におけるローラのサンプル内抵抗バラツキの評価方法の具体例として、軸方向抵抗バラツキの評価方法を説明する。まず、ローラ弾性層両端部から各々10mmの位置の2点(P1、P2)、および、このP1とP2の間の距離を4等分する各点(P3、P4、P5)を定める。次に、ローラを絶縁プレートの上に静置し、ローラのシャフトの一端とP1～P5の各点間における抵抗を、温度20℃、湿度60%の環境下測定し、この測定値の最大抵抗値(Rmax)および最小抵抗値(Rmin)をもとめる。最後に、常用対数値 $[\log(Rmax/Rmin)]$ を算出し、この値を軸方向抵抗バラツキ値とする。本発明における現像ローラは、軸方向抵抗バラツキ値が、1.5以下であることが好ましい。本発明により、環境変化に対する現像ローラの抵抗変動をより小さく制御することが可能となった。ここで、本発明において、環境変化による抵抗変動は、通常使用される温度湿度の下限である、温度10℃、湿度15%の環境下でのローラ抵抗(RLL)と、同じく上限である、32.5℃、湿度85%の環境下でのローラ抵抗(RHH)の比の常用対数値 $[\log(RLL/RHH)]$ の絶対値で評価される。近年、電子写真装置のカラー化、高速化が要求され、画像の品質に対する要求がますます厳しくなっていることから、電子写真装置が使用される種々の環境において均一な画像品質を得るために、環境変化による抵抗変動がより小さく制御することが望まれている。

【0032】本発明の組成物には、必要に応じて、各種基材に対する接着性を向上させるための接着性付与剤、粘着性付与樹脂を添加することができる。接着性付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、組成物の硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きく使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤はこれらに限定されるものではない。また、シランカップリング剤やエポキシ樹脂と併用してこれらの反応触媒を添加することができる。また、粘着性付与樹脂には特に限定はなく、通常、粘着性付与剤として使用されるものを使用できる。具体例としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等が挙げられる。なお、これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【0033】また、本発明の組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料等を適宜添加してよい。

【0034】また、本発明の組成物には貯蔵安定性を改良する目的で、貯蔵安定性改良剤を使用することができる。この貯蔵安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化化合物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、ブチルヒドロキシルトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0035】本発明における現像ローラの製造方法は、特に限定されず、従来公知の各種ローラの成形方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製の金属製シャフトを設置した金型に、組成物を押出成形、プレス成形、射出成形、反応射出成形、液状射出成形、注型成形などの各種成形法により成形し、適切な温度および時間で加熱硬化させて導電性シャフトのまわりに導電性ゴム弾性層を形成する。ここで、本発明における導電性シャフトとしては、中空のスリーブ形状のものも使用することができる。本発明における現像ローラの製造方法としては、弾性層を形成するための組成物が液状であることから、生産性、加工性の点で液状射出成形が好ましい。この場合、導電性組成物は、半硬化させた後に、別途硬化させるプロセスを設けて完全硬化させてもよい。

【0036】本発明においては、例えば、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化する。従って、硬化速度が速く、ライン生産を行う上で好都合である。本発明の組成物を熱硬化させる温度は、80℃～180℃の範囲内が好ましい。80℃以上になると、迅速にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化させることができる。

【0037】次に、本発明における現像ローラの導電性ゴム弾性層の外側に設けられる被覆層について説明する。

【0038】被覆層を形成する具体的樹脂組成物としては、特に制限はないが、導電特性と耐摩耗性の観点からはウレタン結合を含有することが好ましく、また柔軟性

等の観点からはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート骨格を有する樹脂を主成分とするウレタン樹脂組成物からなっていることが好ましい。本発明の樹脂組成物としては、例えば、ウレタン樹脂と、ポリエーテル及び／又はポリエステル及び／又はポリカーボネートとのブレンド樹脂、又は、1分子中に①ウレタン結合と②ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサンからなる群より選択される少なくとも1つの骨格を含有するウレタン樹脂組成物であることが好ましい。また、被覆層を構成する樹脂組成物には抵抗調整、表面形状の調整あるいは導電性弾性層に対する接着性等の観点から、導電性付与剤、各種フィラーあるいはシランカップリング剤の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0039】次に、本発明における被覆層の形成方法について説明する。本発明における被覆層の形成方法としては特に制限はないが、導電性ゴム弾性層の上から、被覆層を構成する樹脂組成物をスプレー塗布、ディップ塗布、ロールコート等の方法を用いて所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥、硬化させることにより、該導電性ゴム弾性層の被覆層を形成することができる。具体的には、上記の被覆層として使用される樹脂を溶剤に溶かして固形分を5～20%にしてスプレーあるいはディッピング塗布する方法が簡便である。使用する溶剤は、被覆層の主成分である樹脂が相溶するものであれば特に制限はなく、具体的には、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン等が例示される。特に、ウレタン樹脂を用いて被覆層を形成する場合、N、N-ジメチルホルムアミドやN、N-ジメチルアセトアミドが相溶性の観点から好ましい。ここで、表面層の乾燥温度としては、70～200℃が好ましい。乾燥温度が70℃より低いと乾燥が不十分になる場合があり、200℃より高いと、下層の導電性ゴム弾性層の劣化を招く恐れがある。また、表面層の厚さは、用いる材料、組成および用途などにより適切な値に設定するものであり、とくに限定されないが、通常1～100μmが好ましい。1μmより薄くなると耐磨耗性が低下し、長期間の耐久性が低下する傾向がある。また、100μmより厚いと、弾性層との線膨張率の差に起因してしわが発生しやすくなるまたは圧縮歪みが大きくなるなどの問題が発生する傾向がある。本発明においては、被覆層溶液の被膜性を改善するために、レベリング剤等の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。本発明における現像ローラは、必要に応じて、導電性ゴム弾性層の外側に単数または複数の被覆層を設けてもよい。

【0040】

【実施例】以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。臭いの定性評価：作成したローラを3L

の窒素とともに、320mm×400mmのプラスチックバッグに入れて室温で24時間放置したものについて、臭いの有無の定性評価を行い、臭気を感じられないものを○、臭気を感じられるものを×と評価した。臭いセンサーによる臭い評価：作成したローラを3Lの窒素とともに、320mm×400mmのプラスチックバッグに入れて室温で24時間放置したものについて、臭いセンサーXP-329N（新コスモス電機製）を用いて評価を行った。ローラ抵抗：温度20℃、湿度60%の環境下に24時間放置したローラを金属プレートに水平に当てて、ローラの導電性シャフトの両端部の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加え、シャフトと金属プレート間に直流電圧を50V印加時の抵抗値を測定し、作成した10本のローラの平均値をもとめた。ローラ抵抗のサンプル間バラツキの評価：作成した10本のローラについて、上述のようにローラ抵抗を測定した結果から、抵抗の最も高い値（Rmax）と最も低い値（Rmin）の常用対数値 $\log(Rmax/Rmin)$ を算出し、この値を示した。ローラの軸方向抵抗バラツキ：作成した10本のローラ（弾性層全長230mm）を絶縁プレートの上に静置し、ローラのシャフトの一端と軸方向に端部から10mm（P1）、62.5mm（P3）、115mm（P4）、167.5mm（P5）、220mm（P2）の各点間における抵抗を測定して、抵抗の最大値（Rmax）と最小値（Rmin）をもとめ、この比の常用対数値 $[\log(Rmax/Rmin)]$ 、軸方向バラツキ値を算出し、この値の平均値および最大値を示した。環境変化に対するローラ抵抗の変動の評価：作成した10本のローラについて、温度10℃、湿度15%の環境下で24時間放置した際の50V印加時のローラ抵抗RLと、温度32.5℃、湿度85%の環境下で24時間放置した際の50V印加時のローラ抵抗RHを測定し、この比の常用対数値 $[\log(RL/RH)]$ の絶対値を算出し、この値を示した。

（実施例1）（A）成分としてのアリル末端ポリオキシプロピレン（商品名ACX004-N、鐘淵化学工業製）500gに対して、（D）成分としてカーボンブラック#3030B（三菱化学製）70gを3本ロールで混練した混合物に、ついで、（E）成分として、無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレン系共重合体（商品名マリアリムAKM0531、日本油脂製）を10g、（B）成分としてポリオルガノハイドロジェンシロキサン（商品名ACX004-C、鐘淵化学工業製）を33g、（C）成分として、ビス（1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（白金含有量3wt%、キシレン溶液）を350μL、そして貯蔵安定性改良剤として、ジメチルマレートを170μL秤取し、均一混合した。該組成物を真空脱泡攪拌装置（シーテック（株）製）で90分間脱泡を

行ったあと、得られた導電性組成物をローラ成形用金型に射出圧1MPaで注入し、150℃で20分加熱の条件で直径8mmのSUS製のシャフトの周りに厚さ3mm、長さ230mmの半導電性弾性層を設けた半導電性ローラを10本作成した。次に作成したローラについて、被覆層を作成する方法について述べる。ポリエーテル系ウレタン樹脂（商品名ハイムレンY237）50gを溶剤（N，N-ジメチルホルムアミド）450gに溶解しディッピング法により塗布し、150℃で60分加熱し、乾燥させた。このようにして作成されたローラについて、前述の臭い評価、ローラ抵抗、ローラ抵抗のサンプル間バラツキ、軸方向抵抗バラツキ、および、環境変化に対するローラ抵抗の変動を評価し、結果を表1に示した。

（実施例2）実施例1記載の処方について、（E）成分として無水マレイン酸-アリル末端ポリオキシアルキレ

ン系共重合体（商品名マリアリムAAB0851、日本油脂製）を使用し、その添加量を10gとして、あとは同様にローラを作成した。さらに、同じく実施例1記載の方法により被覆層を形成し、得られたローラについて、前述の臭い評価、ローラ抵抗、ローラ抵抗のサンプル間バラツキ、軸方向抵抗バラツキの評価を行い、結果を表1に示した。

（比較例）実施例に記載のローラについて、（E）成分を添加せずにあとは同様の方法で導電性ローラを添加した。さらに同じく実施例1記載の方法により、被覆層を形成し、得られたローラについて、前述の臭い評価、ローラ抵抗、ローラ抵抗のサンプル間バラツキ、軸方向抵抗バラツキ、および、環境変化に対するローラ抵抗の変動を評価し、結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例
定性試験	○	○	×
臭いセンサー測定値	160	133	360
ローラ抵抗 (Ω)	2×10^4	6×10^4	3×10^4
サンプル間バラツキ	0.2	0.4	0.5
軸方向抵抗バラツキ平均値	0.6	0.6	0.7
軸方向抵抗バラツキ最大値	0.9	1.1	2.0
環境変化に対する抵抗変動	0.2	—	0.6

以上に示したように、本発明によれば、現像ローラの被覆層を形成する際にしばしば発生する臭気を低減することが可能となる。さらには、ローラ抵抗のサンプル間バラツキや、軸方向抵抗バラツキ、環境変化に対する抵抗変動を抑制することが可能となる。

【0042】

【発明の効果】本発明により、ローラ製造の際に発生する臭気を効果的に低減でき、かつ、抵抗のサンプル間およびサンプル内のバラツキを抑制することが可能となる現像ローラを提供することが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H077 AD02 AD06 FA13 FA22 FA25
GA01 GA02
3J103 AA02 AA14 AA15 AA21 AA51
BA41 EA02 EA11 EA13 FA14
FA18 FA30 GA02 GA52 GA58
GA60 HA03 HA04 HA05 HA12
HA15 HA20 HA33 HA52 HA53